Um die Zahl der Zusammenstöße, bei denen ein Molekel eine lebendige Kraft größer als $\alpha\Theta$ hat, zu finden, müssen wir das Integral zwischen den Grenzen $^3/_2 \frac{\Theta}{T}$ bis ∞ erstrecken und erhalten so die gesuchte Anzahl gleich

$$\Gamma = \bar{c} N \int_{^3/_2 \Theta/T}^{\infty} \frac{1}{\lambda} e^{-x} x\,dx .$$

Wenn wir jetzt λ wieder vor das Integral herausheben wollen, haben wir natürlich wegen der geänderten Grenzen einen andern Mittelwert zu setzen. Ziehen wir aber in Betracht, daß nach dem schon anfangs Gesagten die Geschwindigkeit der ionisierenden Molekel groß sein muß gegen die mittlere Geschwindigkeit, so können wir jedenfalls mit genügender Annäherung für die freie Weglänge den Wert setzen, den wir für ein Molekel mit der Geschwindigkeit c in einem Gase aus sonst ruhenden Molekeln bestehend finden; dieser Wert ist bekanntlich $\lambda_R = \sqrt{2}\,\lambda_{\text{Maxwell}}$ und unabhängig von c. Also haben wir schließlich

$$\Gamma = \frac{N c}{\sqrt{2}\,\lambda_M} \int_{^3/_2 \Theta/T}^{\infty} e^{-x} x\,dx = \frac{\nu}{\sqrt{2}} (1 + {}^3/_2 \Theta/T) e^{-^3/_2 \Theta/T}$$

Man sieht, wie wenig der Mittelwert von λ von den Grenzen des Integrals abhängt, so daß die Integration übrigens ohne gar zu großen Fehler über beliebige Grenzen erstreckt werden darf.

In dem Ausdrucke für Γ haben wir nun die gesuchte obere Grenze für die Zahl der durch die Wärmebewegung pro cm^3 und Sekunde erzeugten Ionen gefunden, oder wenn wir annehmen wollen, daß jedes Molekel, das die zur Ionisierung notwendige Energie besitzt, beim Stoß auch tatsächlich ionisiert, diese Zahl selbst. Da bei Zimmertemperatur ν von der Größenordnung 10^{30} ist, $^3/_2 \frac{\Theta}{T}$ aber von der Größenordnung 10^3, so sehen wir, daß in diesem Falle keine derartige Ionisierung bestehen kann.

Wenn V die Ionisierungsspannung in Volt ist, so ist

$$\alpha\Theta = \frac{V}{300} e ,$$

wo $e = 4{,}67 \cdot 10^{-10}$.

Setzen wir für Wasserstoff $\lambda_M = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$, $c = 1{,}7 \cdot 10^5$, also $\nu = 2{,}6 \cdot 10^{20}$, so ist für $V = 10$ Volt und $T = 300^0$ abs. $\Gamma = 3 \cdot 10^{-138}$, d. h. praktisch Null. Erst bei Temperaturen gegen 2000^0 abs. würde sich eine, dann mit steigender Temperatur rasch wachsende Ionisierung bemerkbar machen.

Freiburg im Uechtland (Schweiz), 7. November 1916.

(Eingegangen 9. November 1916.)

ZUSAMMENFASSENDE BEARBEITUNGEN.

Drei Vorträge über Diffusion, Brownsche Molekularbewegung und Koagulation von Kolloidteilchen.

Von M. v. Smoluchowski.

(Schluß.)

3. Berechnung mit Hilfe der Diffusionstheorie.

Jetzt wollen wir aber noch der mathematischen Seite der Untersuchung unser Augenmerk zuwenden. Kann man nicht auch hier in irgendeiner Form die makroskopische Diffusionstheorie anwenden, anstatt auf den mikroskopischen Mechanismus der Brownschen Verschiebungen zurückzugehen? Offenbar erfordert dies nur, daß man die Eigenschaft der die Teilchen adsorbierenden Wand mathematisch ausdrücke, und zwar genügt hierzu die Grenzbedingung, daß die Teilchenkonzentration an der Wand fortwährend gleich Null erhalten werde[1]).

Tatsächlich lassen sich unsere früheren Formeln in einfacher Weise wiederfinden, wenn man die Lösung der Aufgabe kennt, die Verteilung einer Substanz zu bestimmen, welche zur Zeit $t = 0$ von $x = 0$ bis $x = \infty$ die gleichförmige Konzentration $u = \nu$ besaß und welche außer der Differentialgleichung für Diffusion:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \qquad (40)$$

die Grenzbedingung $u = 0$ für $x = 0$ zu allen Zeiten $t > 0$ erfüllt.

Diese Lösung lautet bekanntlich:

1) Da die „Geschwindigkeit" der Brownschen Bewegung für unendlich kleine Distanzen unendlich groß ist, muß jene Eigenschaft der Wand eine vollständige Entfernung aller Teilchen aus einer unendlich dünnen Schicht bewirken.

$$u = \frac{2\nu}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-y^2} dy \qquad (41)$$

und daraus folgt für die im Zeitraum $t \cdots t + dt$ an der Wand $x = 0$ ausgeschiedene Substanzmenge:

$$N\,dt = D \left.\frac{\partial u}{\partial x}\right|_{x=0} = \nu \sqrt{\frac{D}{\pi t}}$$

also dieselbe Formel (38), wie nach der früheren Rechnungsmethode.

In analoger Weise ließe sich auch unsere frühere Formel (37) wiederfinden, wenn man berücksichtigt, daß

$$u = \frac{1}{2\sqrt{\pi D t}} \left[e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}} - e^{-\frac{(x+x_0)^2}{4Dt}} \right] \qquad (42)$$

die sogen. Hauptlösung der Diffusionsgleichung unter der Nebenbedingung $u = 0$ für $x = 0$ ist, welche das allmähliche Diffundieren einer anfangs im Punkte x_0 angehäuften Substanz vorstellt, vorausgesetzt, daß die Wand $x = 0$ die Eigenschaft habe, jene Substanz vollkommen zu adsorbieren. Die an die Wand ausgeschiedene Substanzmenge $D \left.\frac{\partial u}{\partial x}\right|_{x=0}$ ergibt sich dann ganz in Übereinstimmung mit (37).

Also läßt sich auch hier die durchschnittliche Wirkung, welche aus den Brownschen Bewegungen der einzelnen Teilchen, vereint mit der adsorbierenden Wirkung der festen Wand, resultiert, nach der Diffusionstheorie berechnen, und zwar indem man die Grenzbedingung einführt, daß die Teilchenkonzentration an der festen Wand fortwährend Null sei. Das scheint ja sehr plausibel zu sein, wenn man sich den Mechanismus der Diffusion vor Augen hält, und wir werden wohl berechtigt sein, dieselbe Berechnungsmethode bei beliebiger Gestalt der Wandfläche anzuwenden.

Daran wollen wir gleich eine gewisse Anwendung dieser Überlegungen knüpfen, welche uns später, bei Entwickelung der Koagulationstheorie nützlich sein wird. Stellen wir uns nämlich die Aufgabe, in ganz analoger Weise die Anzahl Teilchen zu berechnen, welche bis zur Zeit t an einer vollkommen adsorbierenden Kugelfläche vom Radius R haften bleiben würden.

Da handelt es sich offenbar nur darum, die Lösung der Diffusionsgleichung mit den Nebenbedingungen:

1. $u = c$ für: $t = 0$ und $r > R$
2. $u = 0$ für: $r = R$ und $t > 0$

zu finden.

Da die Konzentration u offenbar nur vom Radius und von der Zeit abhängt, kann die Lösung mittels bekannter Methoden bewerkstelligt werden, indem die Differentialgleichung die Form annimmt:

$$\frac{\partial(ru)}{\partial t} = D \frac{\partial^2(ru)}{\partial r^2} \qquad (43)$$

somit auf Grund der Analogie mit der linearen Wärmeleitung in der Form

$$u = c \left[1 - \frac{R}{r} + \frac{2R}{r\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{r-R}{2\sqrt{Dt}}} e^{-z^2} dz \right] \qquad (44)$$

gelöst werden kann; es läßt sich ganz einfach a posteriori die Tatsache verifizieren, daß hierdurch die Differentialgleichung (43), wie auch die Grenzbedingungen erfüllt werden.

Daraus folgt für die Menge der sich in der Zeit $t \cdots t + dt$ durch Diffusion an der Kugelfläche R ausscheidenden Substanz:

$$J\,dt = 4\pi D R^2 \left.\frac{\partial u}{\partial r}\right| dt = 4\pi D R c \left[1 + \frac{R}{\sqrt{\pi D t}} \right] dt \qquad (45)$$

und für die Menge, welche von Anfang bis zur Zeit t abgeschieden wurde:

$$M = \int_0^t J\,dt = 4\pi D R c \left[t + \frac{2R\sqrt{t}}{\sqrt{\pi D}} \right]. \qquad (46)$$

Diese Formeln sind einerseits für die Fälle gewöhnlicher, sagen wir „klassischer" Diffusion verwendbar, wie beispielsweise Ausscheidung von übersättigtem Wasserdampf an kugelförmigen Kondensationskernen, andererseits für Beispiele, wo es sich um das Absetzen von Kolloidteilchen aus einer anfangs homogenen Lösung an einer adsorbierenden Kugelfläche handelt, und zwar geben sie im letzteren Falle die durchschnittliche Anzahl der betreffenden Teilchen an, um welche die wirkliche Anzahl in zufälliger Weise herumschwanken wird.

4. Reflektierende Wand.

Kehren wir nun wieder zur Frage nach der experimentellen Meßbarkeit der Diffusion an grob dispersen Kolloiden zurück.

Da ist nun außer Brillouins Arbeit eine sehr schöne Untersuchung Westgrens[1]) zu nennen, in welcher wiederum von festen Wänden, aber nicht von adsorbierenden, sondern von reflektierenden Gebrauch gemacht wird. Dies entspricht dem normalen Verhalten einer

1) A. Westgren, Zeitschr. f. phys. Chem. 89, 63, 1914.

kolloiden Lösung, deren Teilchen im allgemeinen, solange die elektrische Doppelschicht wirksam ist, keine Tendenz haben, an den Wänden zu kleben. Die mathematische Theorie derartiger Fälle ist ganz analog dem vorhergehenden Falle; wir können wiederum die Diffusionstheorie zur Berechnung der Verteilung benützen, nur müssen wir die Grenzbedingung einführen, daß die reflektierende Wand keine Substanz durchläßt; also muß für dieselbe gelten: $\frac{\partial u}{\partial N} = 0$.

Nehmen wir beispielsweise an, die Ebene $x = 0$ wirke als reflektierende Wand, so läßt sich die Verteilung zur Zeit t auf Grund des bekannten Reflexionsprinzips durch Superposition von symmetrisch zur Wand gelegenen Quellen konstruieren; war die Anfangsverteilung durch eine Funktion $u = \varphi(x)$ gegeben, so resultiert daraus nach Analogie mit (3):

$$u = \int_0^\infty \varphi(x_0)[W(x_0, x) + W(-x_0, x)]\,dx_0. \tag{47}$$

Westgrens Anordnung erfordert aber keine derartigen Rechnungen. Er konzentrierte die Teilchen sämtlich an der Ebene $x = 0$ (und zwar dadurch, daß die betreffende mikroskopische Kammer in passender Weise auf einer Zentrifuge befestigt und eine Zeitlang der Wirkung der Zentrifugalkraft ausgesetzt wurde) und beobachtete dann das allmähliche Wegdiffundieren derselben. Da für die Teilchen in diesem Falle offenbar die verdoppelte gewöhnliche Brownsche Bewegungsformel gelten muß:

$$W(x)\,dx = \frac{1}{\sqrt{\pi D t}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} dx,$$

so läßt sich der Diffusionskoeffizient D aus den zur Zeit t in zwei Abständen x_1, x_2 gemessenen Teilchenzahlen ν_1, ν_2 berechnen:

$$D = \frac{x_2^2 - x_1^2}{4t(\log \nu_1 - \log \nu_2)}.$$

So ergaben sich für verschiedene Gold- und Selensole Werte des Diffusionskoeffizienten von 3,6 bis $5{,}8 \cdot 10^{-8}$, und durch gleichzeitige Bestimmung der Teilchendurchmesser (65—133 $\mu\mu$) mittels der Stokesschen Formel oder mit Hilfe der Beobachtung des Sedimentations-Gleichgewichts wurde nachgewiesen, daß die Formel (34) sich mit diesen Werten in bester Übereinstimmung befand.

Vom theoretischen Standpunkt aus erscheint diese Methode ganz einwandfrei und sie bietet auch den Vorteil, daß sie im Prinzip auf jede Art von Systemen mit sedimentierenden Teilchen anwendbar ist, welchem nur der Nachteil einer etwas größeren experimentellen Komplikation — im Vergleich mit Brillouins Methode — gegenübersteht.

5. Modifikation der Brownschen Bewegung durch äußere Kräfte, insbesondere Schwerkraft.

Außer dem Verhalten der adsorbierenden oder reflektierenden Wände ist noch ein weiterer Faktor für die Praxis von großer Wichtigkeit: der Einfluß der Schwerkraft, und diesen wollen wir nun näher betrachten. Die Sache ist sehr einfach, wenn es sich nur um die Aufgabe handelt, die stationäre Gleichgewichtsverteilung eines Kolloids über dem (reflektierenden) Gefäßboden zu finden. Wie seinerzeit Einstein und ich bemerkt haben, muß das sog. Sedimentations-Gleichgewicht dem Exponentialgesetz der Aerostatik[1]) Genüge leisten, was später durch die schönen Versuche Perrins und dessen Mitarbeiter bestätigt und zur Ausarbeitung einer sehr präzisen Bestimmungsmethode der Loschmidtschen Zahl benutzt wurde; es muß nämlich gelten:

$$\nu = \nu_0 e^{-\frac{N}{HT}\frac{4\pi}{3}a^3 g(\varrho - \varrho_0)x} \tag{48}$$

(wo a den Teilchenradius, $(\varrho - \varrho_0)$ den Dichteunterschied der Teilchensubstanz gegenüber der Flüssigkeit bedeutet.)

Will man aber die ganze Erscheinung gründlich verstehen, so muß man die mikroskopische Analyse des Vorgangs ausführen, d. h. man muß untersuchen, in welcher Weise die Bewegungen der einzelnen Teilchen infolge der Schwerkraft und der Gegenwart des Gefäßbodens modifiziert werden, was eine wesentlich schwierigere Aufgabe[2]) ist.

Würde nur die konstante Schwerkraft ins Spiel kommen, ohne daß eine Begrenzung des Raumes zu berücksichtigen wäre, so würde die Lösung einfach daraus folgen, daß die Schwerkraft eine konstante, fortschreitende Bewegung (mit der Geschwindigkeit c) hervorruft, welche sich über die Brownsche Bewegung (1) superponiert:

$$W(x, x_0, t)\,dx = \frac{1}{2\sqrt{\pi D t}} e^{-\frac{(x - x_0 - ct)^2}{4Dt}} dx, \tag{49}$$

so daß an Stelle der Ausgangsabszisse x_0 die Größe $x_0 - ct$ auftritt.

---

1) Dabei ist aber der Auftrieb seitens des umgebenden Mediums (von der Dichte ϱ_0) zu berücksichtigen, welcher im Falle der Aerostatik nur eine unbedeutende — der Benützung des Van der Waalsschen $(v - b)$ anstatt v entsprechende — Korrektur liefern würde. A. Einstein, Ann. d. Phys. **19**, 376, 1906; M. v. Smoluchowski, Ann. d. Phys. **21**, 756, 1906; J. Perrin, loc. cit. S. 557; außerdem C. R. **158**, 1168, 1914; B. Ilijn, Zeitschr. f. phys. Chem. **87**, 366, 1914; A. Westgren, Arkiv f. Mat. Svensk. Akad. **9**, Nr. 5 (1913); R. Costantin, C. R. **158**, 1171, 1341, 1914.

2) Vgl. M. v. Smoluchowski, Ann. d. Phys. **48**. 1103, 1915.

Das mittlere Verschiebungsquadrat ist in diesem Falle:

$$\overline{(x-x_0)^2} = 2Dt + (ct)^2$$

und man sieht, daß für genügend kurze Zeiten das zweite Glied im Verhältnis zum ersten verschwindet. Da die Verschiebungs-Geschwindigkeit der Brownschen Bewegung anfangs unendlich groß ist, versteht man auch unmittelbar, ohne Rechnung, daß die Bewegung anfangs rein „Brownisch" erfolgt, und daß sich erst im Laufe der Zeit die allmähliche Verschiebung infolge der Schwerkraft bemerkbar macht.

Infolgedessen kommen wir zu der physikalisch evidenten Schlußfolgerung, daß auch im Falle variabler Kräfte für genügend kurze Zeiten das Superpositions-Prinzip gelten muß, und dies ermöglicht uns die Verallgemeinerung der Theorie der Diffusion für den Fall, daß die betreffenden Teilchen von irgendwelchen Kräften beeinflußt werden.

Haben wir es mit Teilchen zu tun, welche unter Einfluß einer Kraft $f(x)$ die durchschnittliche Geschwindigkeit $\beta f(x)$ erlangen, so resultiert die Teilchenmenge, welche durch die Flächeneinheit eines Querschnittes x hindurchströmt, aus Superposition jener konstanten Wanderung und der Diffusionsströmung; sie beträgt also:

$$-D\frac{\partial u}{\partial x} + \beta u f(x)$$

und daraus erhält man die Differentialgleichung für u:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - \beta\frac{\partial}{\partial x}[u f(x)]. \tag{50}$$

Dieselbe definiert die Verteilung einer diffundierenden Substanz, welche unter Einfluß einer äußeren Kraft $f(x)$ steht. Andererseits können wir sie im Sinne des Äquivalenzprinzipes auf ein einzelnes Kolloidteilchen beziehen und dadurch die relative Häufigkeit u der verschiedenen Lagen desselben bestimmen, d. h. wir erhalten die betreffende Verallgemeinerung der Brownschen Bewegungsformel.

Eine Probe können wir sofort ausführen, da ich für einen Spezialfall, d. i. unter Annahme einer das Teilchen in die Ruhelage zurücktreibenden elastischen Kraft die betreffende Wahrscheinlichkeitsfunktion auf direktem synthetischen Wege ermittelt hatte[1]). Es ist dies jenes Beispiel, welches ich in dem Göttinger Vortrag vor drei Jahren besprochen hatte:

$$W(x, x_0 t) = \sqrt{\frac{\gamma}{2\pi D(1-e^{-2\gamma t})}}\, e^{-\frac{\gamma(x - x_0 e^{-\gamma t})^2}{2D(1-e^{-2\gamma t})}}. \tag{51}$$

1) M. v. Smoluchowski, Bull. Acad. Cracovie 1913, p. 418; Vorträge üb. kinet. Theorie usw. S. 106.

Tatsächlich verifiziert man mittels direkter Rechnung leicht, daß diese Funktion die Differentialgleichung (50) unter der Annahme:

$$\beta f(x) = -\gamma x$$

erfüllt.

Ebenso würde auch für andere Kraftgesetze $f(x)$ jene Differentialgleichung das beste Mittel zur Auffindung der betreffenden molekularen Bewegungsformel darstellen, jedenfalls ein weit einfacheres, als der früher von mir angewendete synthetische Weg, welcher in komplizierteren Fällen offenbar ungangbar ist.

6. Übergang zur Sedimentationsverteilung, Widerspruch mit üblichem Entropiebegriff.

Kehren wir nun zu unserer speziellen Aufgabe zurück, so haben wir das Glied $-\beta f(x)$ durch die konstante, der Schwerkraft entsprechende Fallgeschwindigkeit c zu ersetzen:

$$\frac{\partial W}{\partial t} = D\frac{\partial^2 W}{\partial x^2} + c\frac{\partial W}{\partial x}, \tag{52}$$

während die Wirkung des Gefäßbodens $x = 0$ offenbar darin besteht, die Substanzströmung in jenem Querschnitt gleich Null zu machen:

$$D\frac{\partial W}{\partial x} + cW = 0 \quad \text{für } x = 0.$$

Man kann nun diese Aufgabe mittels einer einfachen Transformation auf eine mathematisch einfachere reduzieren, wenn man bemerkt, daß die Annahme:

$$W = U e^{-\frac{c}{2D}(x-x_0) - \frac{c^2 t}{4D}} \tag{53}$$

die obige Gleichung (52) erfüllt, falls die Funktion U so gewählt wird, daß

$$\frac{\partial U}{\partial t} = D\frac{\partial^2 U}{\partial x^2}$$

ist.

Den Grenzbedingungen für $x = 0$:

$$\text{a)}\ W = 0 \qquad \text{b)}\ \frac{\partial W}{\partial x} = 0 \qquad \text{c)}\ \frac{\partial W}{\partial x} + hW = 0$$

entsprechen hierbei die Bedingungen:

$$\text{a)}\ U = 0 \qquad \text{b)}\ U - \frac{2D}{c}\frac{\partial U}{\partial x} = 0$$

$$\text{c)}\ \left(h - \frac{c}{2D}\right)U + \frac{\partial U}{\partial x} = 0.$$

Auf diese Weise wird also die Aufgabe auf die anderweitig bekannten Lösungen der Wärmeleitungsgleichung reduziert, und man erhält so die unserem Falle angepaßte Hauptlösung:

$$W(x,x_0,t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi D t}}\left[e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}} + e^{-\frac{(x+x_0)^2}{4Dt}}\right]$$

$$e^{-\frac{c(x-x_0)}{2D} - \frac{c^2 t}{4D}} + \frac{c}{D\sqrt{\pi}} e^{-\frac{cx}{D}} \int\limits_{\frac{x+x_0-ct}{2\sqrt{Dt}}}^{\infty} e^{-z^2} dz. \tag{54}$$

Es stellt dieses $W(x,x_0,t)dx$ somit die Wahrscheinlichkeit dar, daß ein Teilchen, welches zu Anfang der Zeit sich im Punkte x_0 befand, zur Zeit t sich im Gebiete $x \cdots x+dx$ aufhalte. Die Formel ist weit komplizierter, als die gewöhnliche Formel der Brownschen Bewegung, aber man kann ihre Bedeutung an der Hand der graphischen Darstellung (Fig. 2) erkennen, welche die Kurven W für ein gegebenes x_0 (und zwar relativ große Entfernung vom Gefäßboden) und für verschiedene t-Werte versinnlicht.

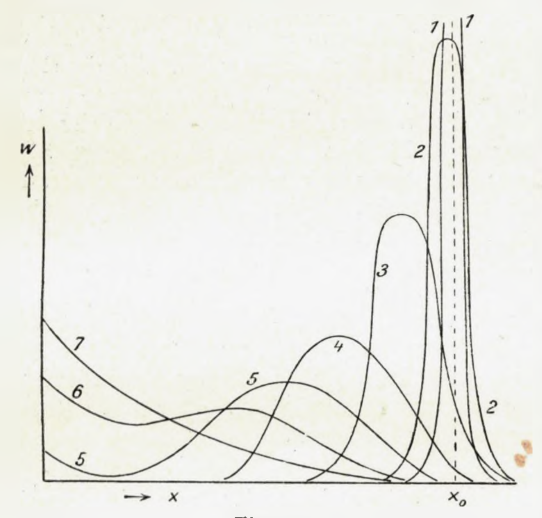


Fig. 2.

Stellen wir uns vor, daß eine größere Anzahl Teilchen zur Zeit Null vom Punkte x_0 ausgeht, so ist deren Bewegung im ersten Moment (1, 2) identisch mit der gewöhnlichen Brownschen Bewegung. Mit der Zeit (3, 4, 5) macht sich die Wirkung der Schwerkraft in der mit konstanter Geschwindigkeit c fortschreitenden Verschiebung des Punktes der maximalen Dichte fühlbar, indem sich der Teilchen-Schwarm gleichzeitig infolge der diffusiven Bewegungen seitlich immer mehr ausbreitet. Gelangt er in genügende Nähe des festen Gefäßbodens, so macht sich eine Rückstauung (5, 6) an demselben bemerkbar, welche immer zunimmt, bis schließlich im Laufe langer Zeiten die dem Sedimentations-Gleichgewicht entsprechende exponentielle Verteilung:

$$W(x,x_0,t) = \frac{c}{D} e^{-\frac{cx}{D}} \tag{55}$$

erreicht wird. Das scheint mir eben das Interessanteste an diesem Beispiel, daß es diese drei verschiedenen Stadien der Bewegung als Grenzfälle einer Formel (54) umfaßt.

Die Sedimentations-Verteilung (55) muß natürlich mit der schon erwähnten aerostatischen Verteilungsformel (48) identisch sein, und da die Fallgeschwindigkeit $c = \frac{9}{2}\frac{a^2(\varrho-\varrho_0)g}{\mu}$ beträgt, so resultiert aus der Vergleichung der Exponenten die bekannte, schon mehrmals erwähnte Formel (34) für den Koeffizienten der Brownschen Bewegung:

$$D = \frac{HT}{N}\frac{1}{6\pi\mu a}.$$

Diese Methode der Ableitung bietet gegenüber mancher anderen den Vorteil, daß man nicht die Gültigkeit der Stokesschen Widerstandsformel für die Brownschen Zickzackbewegungen vorauszusetzen braucht, sondern sich auf die, z. B. von Perrin experimentell nachgewiesene Tatsache stützen kann, daß dieselbe für die Fallbewegung gültig ist[1]).

Im übrigen illustriert dieses Beispiel besonders klar die Unzulänglichkeit des üblichen Entropiebegriffes bei Anwendung auf derartige Erscheinungen. Für ein schweres Teilchen ist natürlich der Gefäßboden die Lage, welche sich durch maximale Entropie des aus dem Teilchen und dem umgebenden Medium bestehenden Systems auszeichnet, und der Thermodynamiker würde erwarten, daß diese Lage von dem durch dissipative Reibungskräfte beeinflußten Teilchen schließlich aufgesucht würde.

In Wirklichkeit zeichnet sich zwar die niedrigste Lage für lange Zeiträume tatsächlich (gemäß 55) durch maximale Wahrscheinlichkeit aus; wegen der einseitigen Begrenzung entspricht dieselbe jedoch durchaus nicht dem durchschnittlichen Aufenthaltsort des Teilchens. Als durchschnittlicher Wert der innerhalb langer Zeiten von dem Teilchen eingenommenen Abstände vom Gefäßboden resultiert aus jener Gleichung die Größe:

$$\overline{x} = \frac{c}{D}\int_0^\infty x\, e^{-\frac{cx}{D}} dx = \frac{D}{c}, \tag{56}$$

welche man vielleicht kurz: „Dicke der Sedimentationsschicht" nennen könnte.

Selbst wenn ein Teilchen auf irgendeine Weise zum Gefäßboden gebracht und dort los-

1) Am einfachsten folgt jene Berechnung schon daraus, daß die Formel (48), unter Einführung jenes c-Wertes, der Gleichung $D\frac{\partial \nu}{\partial x} + \nu c = 0$ genügen muß. Vgl. Einsteins Ableitung.

gelassen wird, steigt es im allgemeinen, entgegen der Schwere, eine Strecke von selbst empor, und zwar gemäß der aus (54) für $x_0 = 0$ folgenden Formel:

$$W(x, 0, t) = \frac{1}{\sqrt{\pi D t}} e^{-\frac{(x+ct)^2}{4Dt}} + \frac{c}{D\sqrt{\pi}} e^{-\frac{cx}{D}} \int\limits_{\frac{x-ct}{2\sqrt{Dt}}}^{\infty} e^{-z^2} dz \tag{57}$$

deren Werte für wachsende Zeiten t durch die Kurven 1, 2, 3, 4 der Fig. 3 versinnlicht werden:

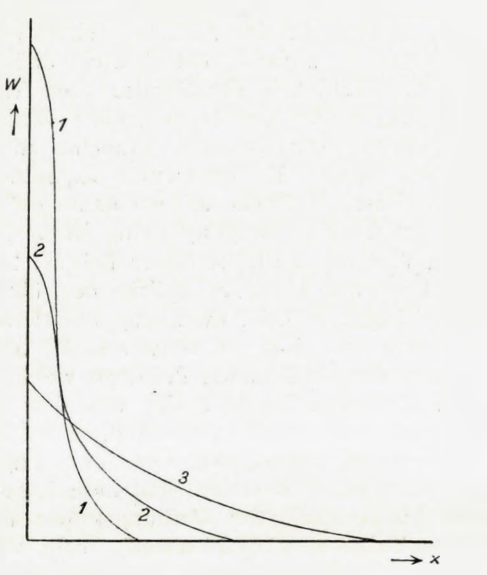


Fig. 3.

Der durchschnittliche Arbeitsbetrag, welchen ein solches Teilchen von selbst, also im Widerspruch mit dem II. Hauptsatze, auf Kosten der Umgebungswärme leistet, beträgt also[1])

$$\bar{A} = \frac{4}{3} a^3 \pi (\varrho - \varrho_0) g \bar{x} = \frac{HT}{N}.$$

Somit nimmt die Entropie durchschnittlich um den Wert $\frac{H}{N}$, im Vergleich mit der Maximalentropie, ab:

$$\bar{S} = S_m - \frac{H}{N}. \tag{58}$$

Es erscheint mir übrigens ganz selbstverständlich, daß der durchschnittliche Entropiewert im stationären Gleichgewichtszustand geringer sein muß als der Maximalwert, und zwar eben darum, weil der Durchschnitt auch weniger wahrscheinliche Zustände umfaßt, welche eine geringere Entropie als der Maximalwert besitzen.

In jedem Punkte, mit Ausnahme der untersten Lage am Boden, ist ein momentanes Fallen des Teilchens wahrscheinlicher als ein Steigen; aber für längere Zeiträume wird in der untersten Schicht $\left(\text{unter } \frac{D}{c}\right)$ infolge der Reflexionen am Boden eine Steigung wahrscheinlicher gemacht, während bei größeren Anfangsabständen umgekehrt „fast immer" eine Senkung eintritt. Die Tendenz zur Abnahme der Entropie im Bereich der Sedimentationsschicht $\bar{x}$ kompensiert sich mit der Tendenz zum Wachsen in größerem Abstande, so daß im Laufe langer Zeiten durchschnittliche Stationärität resultiert. Natürlich wird es im Laufe der Zeit auch vorkommen, daß das Teilchen von selbst beliebig hoch emporsteigt, also die Entropie beliebig abnimmt[1]). Wir könnten auch leicht die Wiederkehrzeit für irgendeine Anfangslage in dem früher eingeführten Sinne berechnen, wenn wir mit Rücksicht darauf, daß wir es hier mit einem kontinuierlich variabeln Parameter x zu tun haben, gewisse naheliegende Modifikationen einführen. Doch wollen wir von der Ausführung der Rechnungen absehen, da wir die Art der Resultate, die enormen Größenunterschiede der Wiederkehrzeiten, nach Analogie mit dem früher Gesagten vorhersehen können, und diesbezügliche quantitative Experimente nicht vorliegen.

7. Vorschläge betreffs experimenteller Anwendung.

Nebenbei bemerkt, wären messende Versuche über die den traditionellen thermodynamischen Anschauungen so widerstrebende Erscheinung der Fig. 3 ganz leicht anzustellen: man braucht nur die Kolloidteilchen nach Westgrens Methode mittels Zentrifugierens gegen die eine Wand einer Küvette zu treiben und dann die Verbreitung der Teilchen zu studieren, sobald die Küvette so aufgestellt ist, daß jene Wand zu unterst liegt.

---

1) Trotzdem ist ein (automatisches) Perpetuum mobile unmöglich. Vgl. M. v. Smoluchowski, diese Zeitschr. **13**, 1069, 1912; Vorträge üb. kinet. Theorie usw. S. 117 ff.; Bull. Acad. Cracovie 1915 p. 164.

1) So steht die Sache, falls man an der üblichen (Boltzmannschen) Auffassung der Entropie als einer für den augenblicklichen Zustand des individuellen Systems charakteristischen Größe festhält. Auch der Durchschnittswert für eine Schar analoger Systeme, welche von makroskopisch äquivalenten Anfangszuständen x_0 ausgehen, würde eine Zu- oder Abnahme, entsprechend den beiden Fällen der Fig. 2 und 3 aufweisen. Dagegen wären Durchschnittswerte für kanonische Scharen (entsprechend der Gibbsschen Auffassung der Entropie) überhaupt zeitlich unveränderlich.

In anderer Weise sind derartige Erscheinungen häufig verwirklicht worden: bei Versuchen über reversible Kolloide, nach Art des kolloiden Schwefels, bei welchen geringe Elektrolytzusätze oder Temperaturänderungen eine Koagulation bewirken, während die entgegengesetzte Operation das Koagulum in Einzelteilchen auflöst, welche der Schwere entgegen aufsteigen, d. h. „in Lösung“ gehen.

Bekanntlich hat Perrin auf die Untersuchung des Sedimentationsgleichgewichts (48) seine genaueste Methode zur Bestimmung der Zahl N gegründet, welche nur die Ausführung zweier relativ einfacher Messungen erfordert: 1. Ermittelung der Höhe x, in welcher eine Abnahme der Zahl der Kolloidteilchen auf $\frac{1}{e}$ erfolgt. 2. Ermittelung des Teilchenradius. Merkwürdig bleibt bei diesen, mit großem experimentellen Geschick ausgeführten Untersuchungen immerhin eine gewisse Divergenz des Schlußresultats $N = 68{,}2 \cdot 10^{22}$, gegenüber dem aus den Millikanschen Messungen folgenden Werte $N = 60{,}6 \cdot 10^{22}$, welch letzterer auch durch andere Erscheinungen (Strahlung, Radioaktivität) gestützt wird.

Wie dieser Widerspruch zu lösen ist, wage ich nicht zu entscheiden, doch möchte ich auf eine Hauptschwierigkeit der Perrinschen Methode hinweisen, die Herstellung einer vollkommen gleichkörnigen Suspension. Auf inhomogene Lösungen ist die Verteilungsformel (48) nicht ohne weiteres anwendbar, und obwohl Perrin auf die Fraktionierung seiner Gummigutt-Lösungen größte Sorgfalt verwendet hat, ist es doch schwer, diesbezügliche Einwände vollständig zu entkräften.

Darum möchte ich eine Modifikation dieser Versuche vorschlagen[1]), welche diese Schwierigkeiten vollständig vermeidet, d. i. die systematische Beobachtung eines einzelnen Teilchens. Würde man die sukzessiven Entfernungen desselben vom Gefäßboden in äquidistanten Zeitintervallen (während langer Zeitstrecken) bestimmen, so würde dieses statistische Material genau der Verteilung einer sedimentierten und zwar gleichkörnigen Suspension entsprechen; andererseits ließe sich an demselben Teilchen, mit Hilfe von (54) oder auch mit Hilfe eigener Versuche mit größeren x_0, die Fallgeschwindigkeit c ermitteln, so daß man von jeder Unsicherheit in bezug auf Homogenität der Lösung frei wäre. Gleichzeitig wäre auch eine weitere, unumgänglich nötige Bedingung erfüllt: falls nur ein einziges Teilchen vorhanden ist, hätte man es sicher mit einer verdünnten Lösung zu tun. Eine solche Messungsmethode würde in gewissem Sinne einen analogen Fortschritt bedeuten, wie die Ehrenhaft-Millikanschen Versuche über Elektronenladung gegenüber den J. J. Thomsonschen.

1) Diesbezügliche Versuche sind in Vorbereitung.

8. Einfluß innerer Kräfte in konzentrierten Lösungen.

Der soeben erwähnte Umstand erfordert noch eine nähere Erwägung mit Rücksicht auf die vorher besprochene Äquivalenz der uns interessierenden Gruppe von Phänomenen. Wie früher betont wurde, gelten alle unsere Überlegungen nur für verdünnte Lösungen, d. i. falls die Teilchen durchschnittlich so weit voneinander entfernt sind, daß sie gegenseitig keine merklichen Kräfte aufeinander ausüben und sich unabhängig voneinander bewegen oder, wie wir auch sagen können, falls ihr osmotischer Druck dem Boyle-Van t'-Hoffschen Gesetz Genüge leistet. In konzentrierten Lösungen müssen aber Abweichungen von diesem Verhalten auftreten, und zwar schon wegen des Eigenvolums der Teilchen, aber außerdem auch falls dieselben gewisse Anziehungs- oder Abstoßungs-Sphären besitzen.

Und zwar müssen derartige Abweichungen bei allen jenen, ursächlich miteinander verbundenen Vorgängen in gleicher Art auftreten. Kommen nur Abstoßungskräfte oder das Eigenvolum der Teilchen zur Geltung, so wird die osmotische Kompressibilität der konzentrierten Lösung im Vergleich mit dem Boyleschen Gesetz verringert sein, wie das ja der bekannte Virialsatz der Gastheorie näher nachweist.

Gleichzeitig muß, wie ich seinerzeit nachgewiesen habe[1]), damit eine Verringerung der Konzentrationsschwankungen parallel gehen, im Sinne der Gleichung:

$$\overline{\delta^2} = \overline{\left(\frac{n-\nu}{\nu}\right)^2} = \frac{1}{\nu}\frac{\beta}{\beta_0}, \qquad (59)$$

1) Auf optischem Gebiete geben sich diese Schwankungen als Tyndallsches Phänomen (Kritische Opaleszenz von Gasen und binären Flüssigkeitsgemischen, sowie blaue Farbe des Himmels) zu erkennen: M. v. Smoluchowski, Bull. Acad. Cracovie 1907, S. 1057; Ann. d. Phys. **25**, 205, 1908; Phil. Mag. **23**, 165, 1912; Bull. Acad. Cracovie 1911, S. 493 (bezüglich der anhangsweise mitgeteilten Überlegungen habe ich meine Meinung geändert); A. Einstein, Ann. d. Phys. **33**, 1275, 1910; H. Kamerlingh Onnes und W. H. Keesom, Comm. Leyden **104**, 15, 1908; W. H. Keesom, Ann. d. Phys. **35**, 591, 1911; Wo. Ostwald, Ann. d. Phys. **36**, 848, 1911; L. Ornstein u. F. Zernike, Amsterd. Proc. **17**, 793, 1914; F. Zernike, Dissertation Groningen 1914; R. Fürth, Wien. Ber. **124**, 577, 1915; H. A. Lorentz, Les théories statistiques en thermodynamique, Leipzig 1916 p. 42; C. W. Oseen, diese Zeitschr. **17**, 233, 341, 1916.

wo β die wirkliche, β_0 die Boylesche Kompressibilität bedeutet.

Endlich müssen Abweichungen vom Exponentialgesetz bei dem Sedimentations-Gleichgewicht auftreten, welche sich ganz leicht aus der hydrostatischen Grundformel berechnen lassen, und zwar werden dieselben offenbar darauf hinwirken, diese Verteilung gleichmäßiger zu machen, als es sonst der Fall wäre.

Die Gesetze des osmotischen Druckes lassen sich daher in kolloiden Lösungen ebensowohl nach zwei Methoden erforschen, welche beide statistischer Natur sind: mittels Beobachtung der Größe der Konzentrationsschwankungen oder auf Grund der Sedimentationsverteilung im Schwerefeld. Erstere bietet jedoch den erheblichen Vorteil, daß sie auf jede kolloide Lösung mit sichtbaren Teilchen anwendbar ist, während letztere nur für gleichkörnige Hydrosole gute Resultate geben kann.

Anfangs schien es, als ob die Erfahrung dem widersprechen würde, indem Svedberg u. Inouye sowie Westgren mittels der Schwankungsmethode an einer ganzen Menge verschiedener kolloider Lösungen sehr bedeutende Abweichungen vom Boyleschen Gesetz konstatierten, während Westgren das exponentielle Gesetz bei der Sedimentation ganz gut bestätigt fand. So betrug z. B. in einem Goldsol (Radius $a = 91\ \mu\mu$) bereits bei einer Volum-Konzentration von nur $5 \cdot 10^{-6}$ der Wert $\frac{\beta}{\beta_0} = 0{,}677$; in einer Gummiguttlösung ($a = 200\ \mu\mu$) war $\frac{\beta}{\beta_0} = 0{,}405$ für eine Volum-Konzentration $3{,}8 \cdot 10^{-4}$.

Andererseits hat aber Costatin in Perrins Laboratorium bei Gummiguttlösungen ($a = 30\ \mu\mu$) nach beiden Methoden bis zu weit größeren Konzentrationen vollständige Übereinstimmung mit der idealen Kompressibilität konstatiert und hat erst bei Volum-Konzentrationen von über $^1/_{100}$ eine merkliche Verminderung des β erhalten, welche die Existenz einer Abstoßungssphäre um die Gummigutteilchen erweist, und zwar müßte letztere eine solche Wirkung ausüben, als ob der Teilchenradius 1,7 mal größer wäre als in Wirklichkeit.

Durch die von Westgren unlängst hier in Göttingen ausgeführte Arbeit ist dieser Widerspruch endgültig aufgeklärt worden, in dem derselbe nachwies, daß die nach Svedbergscher Methode mit Hilfe des Spaltultramikroskops ausgeführten Teilchenzählungen bei hell leuchtenden Teilchen eine subjektive Fehlerquelle enthalten[1]), welche bei größerer Konzentration sehr stark ins Gewicht fällt und jene Abweichungen vorgetäuscht hatte, während die Zählungen, welche Westgren an einem zwischen Deckgläsern eingeschlossenen Präparat ausführte, noch für eine Goldsuspension ($a = 110\ \mu\mu$) von einer Konz. $= 2{,}3 \cdot 10^{-4}$ vollkommen normale Kompressibilität ergaben. Nach Analogie mit Costantins Resultaten zu schließen, wären Anomalien tatsächlich erst bei etwa 50 mal größeren Konzentrationen zu erwarten, welche sich in reinen Goldhydrosolen überhaupt kaum herstellen lassen dürften.

Das bisher Besprochene bezog sich auf die Abweichungen vom Boyleschen Gesetz, welche natürlicherweise vor allem die damit zusammenhängenden Erscheinungen der Schwankungsgröße beeinflussen müssen. Wie steht es aber nun um die Erscheinungen der Schwankungsgeschwindigkeit, der Brownschen Bewegung und der Diffusion, in welchen der zeitliche Verlauf in Frage kommt? Selbstverständlich müssen sich jene Abweichungen auch hier fühlbar machen, aber außerdem muß in konzentrierten Lösungen noch ein zweiter Faktor eine Rolle spielen: eine Vermehrung des Reibungskoeffizienten.

Am leichtesten lassen sich diese Verhältnisse bei der Diffusion übersehen und ließe sich die Abhängigkeit des Koeffizienten D von der Konzentration voraus berechnen, falls jene Abweichungen quantitativ bekannt wären. Falls nämlich in erster Näherung gesetzt wird:

$$p = A\varphi(1 + \alpha\varphi) \text{ und } \mu = \mu_0(1 + \beta\varphi),$$

wo p den osmotischen Druck und φ die Volumenkonzentration bedeutet, so muß für den Diffusionsstrom gelten:

$$D\frac{\partial\varphi}{\partial x} \sim \frac{1}{\mu}\frac{\partial p}{\partial x}, \tag{60}$$

somit im Vergleich mit dem Wert D_0 bei unendlicher Verdünnung:

$$D = D_0\,\frac{1 + 2\alpha\varphi}{1 + \beta\varphi} \doteq D_0\left[1 + (2\alpha - \beta)\varphi\right].$$

Parallel damit müssen natürlich auch Abänderungen in den Formeln für Brownsche Bewegung und für die Konzentrationsschwankungs-Geschwindigkeit Platz greifen, nach dem dies die mit der Diffusion äquivalenten mikroskopischen Vorgänge sind.

Es ist das noch ein weites Forschungsgebiet, von dessen Bearbeitung man für die Kolloidlehre die wichtigsten Resultate erhoffen kann, da die Theorie hier einen relativ einfachen und direkten Weg zur Erkenntnis der Art und Größe

1) Undeutliche Definition des beleuchteten Volums infolge seitlicher Zerstreuung des Lichtes. Ob dies auch für die von Lorenz u. Eitel an Tabakrauch gefundenen Abweichungen gilt, ist wohl erst durch weitere Untersuchungen zu entscheiden. Literaturnachweise, siehe S. 561 sowie die Zusammenstellung bei Th. Svedberg, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. 10, 467, 1913.

der zwischen den Kolloidteilchen wirkenden Kräfte eröffnet hat. Von der näheren Erforschung des Mechanismus dieser Kräfte, sowie den verschiedenen Umständen, welche deren Auftreten beeinflussen, hängt ja unter anderem auch ein vollständiges Verständnis der Koagulationserscheinungen ab, mit denen wir uns im folgenden Teil beschäftigen werden.

III. Theorie der Koagulation.

[Vor diesem Vortrag hielt Prof. R. Zsigmondy einen Experimentalvortrag über Koagulation von Kolloiden, mit besonderer Berücksichtigung des kolloiden Goldes. Dabei wurden an schönen hochroten Goldlösungen unter anderem folgende Erscheinungen demonstriert: die Farbänderung rot-violett, welche als makroskopisches Kennzeichen der Koagulation dient, die koagulierende Wirkung von Elektrolytzusätzen, deren Konzentration einen gewissen Schwellenwert überschreitet, die Wirkungslosigkeit geringerer Zusätze desselben Stoffes, die Wirkungslosigkeit von Nichtelektrolyten, die Verlangsamung des Koagulationsvorganges bei Verdünnung der Goldlösung. Hierauf folgte der folgende Vortrag.]

1. Allgemeine Grundlagen der Theorie.

Angeregt durch Herrn Prof. R. Zsigmondy, welcher mir von seinen schönen Experimentaluntersuchungen über Koagulation von Goldlösungen und den dabei auftretenden theoretischen Problemen brieflich Mitteilung gemacht hatte, habe ich eine mathematische Theorie der Koagulationskinetik ausgearbeitet, welche eine spezielle Anwendung der im Vorhergehenden entwickelten Theorie der Brownschen Bewegung bildet, und diese möchte ich Ihnen heute in einem ganz kurzen Abriß vorlegen[1]).

Von vornherein seien jedoch zwei einschränkende Bemerkungen vorausgeschickt:

1. Meine Theorie beansprucht nicht, als vollständige Aufklärung der inneren Ursachen der Koagulation, d. h. der hierbei in Wirkung tretenden elektrischen oder kapillaren Kräfte, der Natur der elektrischen Doppelschicht auf der Oberfläche der Kolloidteilchen usw., zu gelten. Es ist eine sozusagen formale Theorie, aufgebaut auf einer mir von Prof. Zsigmondy vorgeschlagenen Annahme betreffs des Mechanismus der Koagulation, wonach sich jene Kräfte durch eine Wirkungssphäre vom Radius R ersetzen lassen, derart, daß die Brownsche Bewegung der Teilchen ungehindert vor sich geht, solange die Entfernung ihrer Mittelpunkte größer ist als R, daß jedoch zwei Teilchen sofort aneinander haften bleiben müssen, sobald ihre Mittelpunktsentfernung auf R herabsinkt.

2. Eben infolge dieser Annahme bezieht sich diese Theorie eigentlich direkt nur auf einen Grenzfall der Koagulations-Kinetik, d. i. die rasche irrversible Koagulation, wie sie bei größeren Elektrolytkonzentrationen zustandekommt. Ich glaube, daß man sie mittels gewisser Modifikationen teilweise auch auf die langsame Koagulation ausdehnen kann, welche durch geringen, die elektrolytische Doppelschicht nicht vollständig entladenden Elektrolytzusatz hervorgerufen wird. Aber die Erscheinungen des reversibeln Koagulationsgleichgewichts, welche z. B. Sven Odén an Schwefelhydrosolen studiert hat, gehen über den Geltungsbereich dieser Theorie vorläufig noch hinaus. Sie bildet also selbstverständlich nicht eine allseitige Aufklärung des ganzen Problems, sondern nur einen ersten Schritt auf diesem seitens theoretischer Begründung noch vollständig unbebauten Gebiete.

Vor allem lassen sich schon daraus gewisse Schlüsse ziehen, daß die Koagulation in unserer Theorie auf die Brownsche Molekularbewegung und auf die Existenz einer Wirkungssphäre R zurückgeführt wird, denn als Variable, von welchen der Koagulationsverlauf abhängt, kommen somit nur folgende drei in Betracht: der Radius R, die Teilchenzahl pro Volumeinheit n_0 und die Diffusionskonstante D, deren Dimensionen gegeben werden durch das Schema:

$$D \sim \frac{l^2}{t};\ n_0 \sim \frac{1}{l^3};\ R \sim l.$$

Da also die Dimension der Zeit nur in D vorkommt, der Koagulationsverlauf aber von dem Maßstab der Zeit unabhängig sein muß, so folgt, daß derselbe notwendigerweise von dem Produkt Dt abhängen muß, d. h. die Zeit, welche zur Erreichung eines gewissen Koagulationsgrades verstreichen muß, wird „caeteris paribus“ umgekehrt proportional sein mit D.

Da nun weiter wohl anzunehmen ist, daß der Radius R bei kolloidem Gold und ähnlichen Hydrosolen nur wenig mit der Temperatur veränderlich sein dürfte, wird der Einfluß einer Temperaturänderung nur in D zum Vorschein kommen, also wird die Koagulationsgeschwindigkeit proportional mit D wachsen, d. h. infolge der bekannten Formel (34) für D, annähernd umgekehrt proportional der Viskosität μ. Dies scheint auch, einer freundlichen Mitteilung von Prof. Zsigmondy zufolge, tatsächlich der Fall zu sein.

1) Eine ausführlichere Darstellung wird in der Zeitschr. f. phys. Chem. veröffentlicht werden.

2. Berechnung der Wirkung eines Adsorptionskerns.

Gehen wir nun zur detaillierten Berechnung über. Es fragt sich: Sind n_0 Teilchen zur Zeit $t = 0$ in der Volumeinheit vorhanden, wie groß wird zur Zeit t die durchschnittliche Anzahl n_1 derjenigen Teilchen sein, welche bis dahin mit keiner Wirkungssphäre R in Berührung gekommen sind? Diese werden nämlich die noch zur Zeit t unkoagulierten Einzelteilchen sein. Greifen wir, anstatt den Teilchenschwarm zu betrachten, ein einzelnes Teilchen heraus, so wird die Wahrscheinlichkeit $W_1(t)$, daß dasselbe bis zur Zeit t von keinem zweiten berührt worden sei, dem gesuchten Prozentsatz der dann noch frei gebliebenen Einzelteilchen entsprechen:

$$\frac{n_1}{n_0} = W_1(t).$$

Die Berechnung von $W_1(t)$ wäre verhältnismäßig einfach, wenn das hervorgehobene Teilchen einen unbeweglichen Adsorptionskern bilden würde, so daß nur die Zusammenstöße der übrigen mit dem gerade hervorgehobenen in Betracht kämen, ohne daß aber bei einem Zusammenstoß zweier der nicht hervorgehobenen untereinander eine Verbindung einträte.

Dann könnten wir uns nämlich auf den in der vorigen Vorlesung besprochenen Äquivalenzsatz berufen, demzufolge die durchschnittliche Anzahl der innerhalb eines Zeitraums $t \cdots t + dt$ zum ersten Male an eine gewisse Fläche stoßenden Teilchen sich nach der gewöhnlichen makroskopischen Diffusionstheorie berechnen läßt, indem man die Verteilung innerhalb eines unendlich ausgedehnten Mediums berechnet, welches ursprünglich überall gleiche Konzentration besitzt, in welchem aber, vom Zeitpunkt $t = 0$ angefangen, auf der betreffenden Fläche die Konzentration Null aufrecht erhalten wird. Für den hier in Frage kommenden Fall, wo es sich um eine adsorbierende Kugelfläche (vom Radius R) handelt, haben wir daselbst S. 586 die Rechnung durchgeführt und haben für die im Zeitraum dt ausgeschiedene Substanzmenge erhalten:

$$J dt = 4\pi D R c \left[1 + \frac{R}{\sqrt{\pi D t}}\right] dt \qquad (61)$$

und für die von Anfang an abgeschiedene Menge:

$$M = 4\pi D R c \left[t + \frac{2R\sqrt{t}}{\sqrt{\pi D}}\right]. \qquad (62)$$

Behufs Vereinfachung der Rechnungen wollen wir schon an dieser Stelle eine Annäherung einführen, indem wir das zweite Glied der rechten Seite, welches die $\sqrt{t}$ enthält, als unwesentlich weglassen. Das heißt, daß wir den Koagulationsverlauf in einem solchen Stadium studieren, wo die Zeit t groß ist gegenüber dem Werte $\frac{R^2}{D}$. Das Anfangsstadium, welches durch diese Bedingung ausgeschlossen wird, beläuft sich beispielsweise in Zsigmondys Versuchen auf nur 10^{-4} bis 10^{-3} Sekunden. Im übrigen könnte man die Rechnung auch ohne jene Vernachlässigung weiterführen, und würde kompliziertere, aber praktisch gleichwertige Formeln erhalten.

Ersetzt man die Konzentration c durch die pro Volumeinheit entfallende Teilchenzahl ν_0, so ergibt sich die Anzahl der pro Zeiteinheit an dem hervorgehobenen Adsorptionskern anklebenden Teilchen: $4\pi R D \nu_0$, und die Zeit

$$T = \frac{1}{4\pi R D \nu_0} = \frac{1}{\beta}, \qquad (63)$$

welche wir weiterhin „Koagulationszeit" nennen wollen, würde dem Zeitpunkt entsprechen, wo durchschnittlich gerade ein Teilchen an dem hervorgehobenen haften bleibt.

3. Vervollständigte Berechnung der Koagulation.

Nun ist aber unsere Rechnung in zweifacher Hinsicht zu verbessern:

1. Das hervorgehobene Teilchen führt an und für sich eine ähnliche Brownsche Bewegung aus wie die übrigen, es kommt also für die Koagulation die relative Bewegung in Betracht. Diesbezüglich läßt sich nun leicht nachweisen, daß die Relativverschiebung zweier sich unabhängig voneinander bewegender Teilchen ebenso erfolgt, wie die gewöhnliche Brownsche Bewegungsformel (1) angibt, nur mit dem Unterschied, daß der Diffusionskoeffizient D gleich der Summe der Koeffizienten der beiden Teilchen zu setzen ist. Allgemein gilt also für die Relativbewegung:

$$D_{ab} = D_a + D_b. \qquad (64)$$

2. Unsere Formeln (61) (62) entsprechen dem Falle, wo die Zahl ν_0 der Teilchen in größerer Entfernung unverändert bleibt. In Wirklichkeit kleben sie aber nicht nur an dem hervorgehobenen sondern auch untereinander an. Von der Anzahl $4\pi D R \nu_0$ sind also jene wegzustreichen, welche schon vor der Zeit t koaguliert sind, somit ist die Zahl ν_0 durch die Zahl ν_1 der zur Zeit t noch existierenden Einzelteilchen zu ersetzen. Ebenso kommen als Adsorptionskerne, wenn es sich um die Vereinigung von einfachen zu Doppel-Teilchen handelt, nicht sämtliche ν_0 sondern nur die noch freien Teilchen ν_1 in Betracht.

Somit erfolgt die Abnahme der Gesamtzahl der Einzelteilchen nach der Formel:

$$\frac{d\nu_1}{dt} = -4\pi R D_{11} \nu_1^2, \tag{65}$$

welche genau der Kinetik einer bimolekularen chemischen Reaktion entspricht und durch Integration liefern würde:

$$\nu_1 = \frac{\nu_0}{1 + 4\pi R D_{11} \nu_0 t} = \frac{\nu_0}{1 + 8\pi D R \nu_0 t}. \tag{66}$$

Dazu ist aber eine wichtige Ergänzung hinzuzufügen. Es wirken ja auch die bereits gebildeten Doppelteilchen, dreifachen Teilchen usw. als Koagulationskerne und als Koagulationsmaterial weiter, allerdings in einer Weise, welche sich nicht so leicht genau berechnen läßt, da die Gestalt der mehrfachen Teilchen nicht kugelförmig ist. Bezeichnen wir die augenblickliche Anzahl der $m$fachen Teilchen mit ν_m, so gelten offenbar Gleichungen von der Gestalt:

$$\left.\begin{aligned}
\frac{1}{4\pi}\frac{d\nu_1}{dt} &= -D_{11} R_{11} \nu_1^2 - D_{12} R_{12} \nu_1 \nu_2 \\
&\quad - D_{13} R_{13} \nu_1 \nu_3 - \ldots \\
\frac{1}{4\pi}\frac{d\nu_2}{dt} &= \frac{1}{2} D_{11} R_{11} \nu_1^2 - D_{12} R_{12} \nu_1 \nu_2 \\
&\quad - D_{22} R_{22} \nu_2^2 - D_{23} R_{23} \nu_2 \nu_3 - \ldots \\
\frac{1}{4\pi}\frac{d\nu_3}{dt} &= D_{12} R_{12} \nu_1 \nu_2 - D_{13} R_{13} \nu_1 \nu_3 \\
&\quad - D_{23} R_{23} \nu_2 \nu_3 - D_{33} R_{33} \nu_3^2 - \ldots \\
&\quad \ldots\ldots\ldots\ldots \text{ usw.}
\end{aligned}\right| \tag{67}$$

Wären nun die Teilchen kugelförmig, so wäre deren Diffusionskoeffizient umgekehrt proportional ihrem Radius, also wie wir mit Rücksicht auf die später zu besprechenden Versuchsresultate annehmen wollen, auch umgekehrt proportional dem Wirkungsradius R, und man hätte allgemein:

$$D_{ik} R_{ik} = (D_i + D_k) \frac{R_i + R_k}{2} = \frac{DR}{2} (R_i + R_k)$$

$$\left(\frac{1}{R_i} + \frac{1}{R_k}\right) = \frac{DR}{2} \frac{(R_i + R_k)^2}{R_i R_k}.$$

Für gleiche Radien $R_i = R_k$ folgt also:

$$D_{ik} R_{ik} = 2DR \tag{68}$$

und zur Vereinfachung der Rechnungen wollen wir diesen Wert allgemein einführen, da er in dem Anfangsstadium der Koagulation, wo nur Einzelteilchen in Betracht kommen, genau gilt und in den späteren Stadien immerhin eine ziemliche Annäherung darstellen dürfte. Machen wir diese Annahme, so läßt sich das Gleichungssystem in ganz überraschend einfacher Weise integrieren. Man erhält nämlich für die Gesamtzahl der Teilchen

$$\sum \nu = \nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \ldots = \frac{\nu_0}{1 + \beta t}, \tag{69}$$

wo zur Abkürzung $4\pi D R \nu_0 = \beta$ gesetzt ist, ferner werden die Anzahlen der einfachen, doppelten, dreifachen usw. Teilchen:

$$\left.\begin{aligned}
\nu_1 &= \frac{\nu_0}{[1 + \beta t]^2}, \\
\nu_2 &= \frac{\nu_0 \beta t}{[1 + \beta t]^3}, \\
\nu_3 &= \frac{\nu_0 (\beta t)^2}{[1 + \beta t]^4} \quad \text{usw.}
\end{aligned}\right| \tag{70}$$

Offenbar hängt also der zeitliche Verlauf der Koagulation nur von dem Werte der früher definierten „Koagulationszeit“

$$T = \frac{1}{\beta} = \frac{1}{4\pi D R \nu_0}$$

ab, welche gemäß unserer jetzigen, verbesserten Formel dem Moment entspricht, wo die Gesamtzahl aller Teilchen auf die Hälfte, die Anzahl der Einzelteilchen auf $^1/_4$ der ursprünglichen herabgesunken ist, während die Anzahl der $m$fachen Teilchen $\frac{\nu_0}{2^{m+1}}$ beträgt.

Ein anschauliches Bild des Koagulationsverlaufes gibt die graphische Darstellung (Fig. 4),

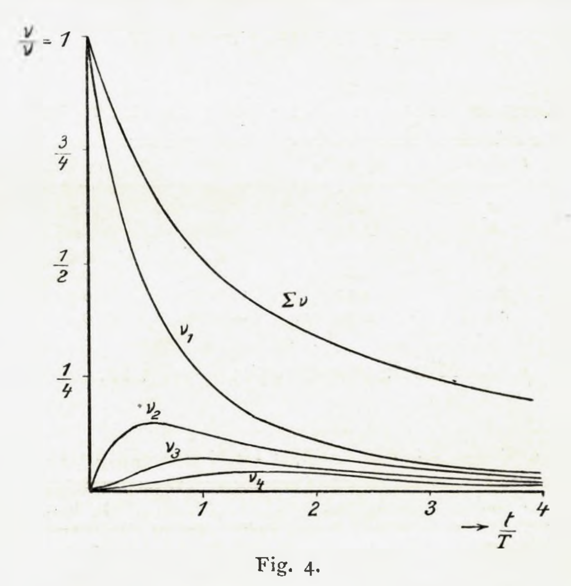


Fig. 4.

aus der man sieht, wie die Kurven ν_2, ν_3, ... ν_m, von Null ansteigend, in immer späteren Momenten $\left(\text{nämlich zur Zeit } t_{max} = \frac{m-1}{2} T\right)$ Maximalwerte erreichen; wie von vornherein zu erwarten war, nimmt das Verhältnis der mehrfachen zu den einfachen Teilchen mit wachsender Zeit fortwährend zu, indem hierfür gilt:

$$\frac{\nu_2 + \nu_3 + \ldots}{\nu_1} = \beta t.$$

4. Vergleich mit Versuchen von Prof. R. Zsigmondy.

Das einzige experimentelle Material, dessen Bedeutung keinerlei Zweifel unterliegt und das als direkte Kontrolle der obigen Theorie dienen kann, sind bisher die von Prof. R. Zsigmondy ausgeführten Zählungen[1]), welche an sehr gleichkörnigen Goldlösungen angestellt waren und sich nur auf die Einzelteilchen bezogen, welche durch ihre Färbung und ihren geringeren Glanz von mehrfachen Teilchen deutlich zu unterscheiden waren. Zum Vergleich seien einige von Zsigmondy angegebene Versuchsreihen angeführt, nebst den aus der Formel (70_1) berechneten β-Werten und den aus dem Mittelwert zurückerrechneten Teilchenzahlen ν_1 (in relativem Maß ausgedrückt).

Kurve D: $\nu_0 = 0{,}80 \cdot 10^{10}$; $r = 13{,}4 \cdot 10^{-7}$.

t (Sek.)	ν_1 gef.	β	ν_1 ber.
0	1,93		1,93
2	1,42	(0,083)	1,71
10	1,17	0,0286	1,14
20	0,75	0,0302	0,76
30	0,52	0,0309	0,53

Mittel $\beta = 0{,}0299$; $\frac{R}{r} = 1{,}40$.

Versuch E: $\nu_0 = 0{,}552 \cdot 10^{10}$; $r = 24{,}2 \cdot 10^{-7}$.

t (Sek.)	ν_1 gef.	β	ν_1 ber.
0	1,97		1,97
2	1,35	(0,105)	1,65
5	1,19	(0,058)	1,31
10	0,89	0,0490	0,93
20	0,52	0,0475	0,54
40	0,29	0,0403	0,25

Mittel: $\beta = 0{,}0456$; $\frac{R}{r} = 3{,}12$.

Versuch F: $\nu_0 = 0{,}27 \cdot 10^{10}$; $r = 24{,}2 \cdot 10^{-7}$.

t (Sek.)	ν_1 gef.	β	ν_1 ber.
0	1,97		1,97
5	1,56	(0,040)	1,76
20	1,02	0,0195	1,04
40	0,66	0,0183	0,64
40	0,76	(0,0153)	0,64
60	0,44	0,0187	0,44
80	0,49 (?)	(0,0126)	0,31

Mittel: $\beta = 0{,}0188$; $\frac{R}{r} = 2{,}63$.

1) Dieselben werden von Prof. Zsigmondy als vorläufige Resultate angesehen; einen eingehenderen Bericht über diese Untersuchung wird derselbe an anderem Orte veröffentlichen.

Daß die Werte für 2—5 Sekunden stärker abweichen[1]), kann wohl nicht wundernehmen. Die Vernachlässigung des $\sqrt{t}$-Gliedes im Anfangsstadium ist dafür nicht verantwortlich, wie eine genauere Berechnung zeigt, auch kommt die betreffs der Wirkung mehrfacher Teilchen angedeutete Unsicherheit nicht in Betracht, da in diesem Gebiet beide Formeln (66) (70_1) nahe übereinstimmende Werte geben, aber zweifellos müssen die unvermeidlichen Versuchsfehler gerade bei so kurzen Zeiten sehr ins Gewicht fallen. Die Anwendung der langwierigen Zählmethode zur Kontrolle so rasch verlaufender Prozesse hat Zsigmondy überhaupt nur durch einen Kunstgriff ermöglicht, indem er in den angegebenen Momenten die Lösung mit einem die weitere Koagulation verhindernden Schutzkolloid versetzte, doch dürfte dasselbe wohl nicht momentan in Wirkung treten.

Im allgemeinen kann man die Übereinstimmung in Anbetracht der experimentellen Schwierigkeiten gewiß als genügend betrachten. Eine weitere Kontrolle der Berechtigung unserer theoretischen Annahmen bildet die Berechnung des Verhältnisses des Wirkungsradius R zum Teilchenradius a, auf Grund der aus (34) und (63) folgenden Formel:

$$\frac{R}{a} = \frac{3\beta\mu}{2\nu_0} \frac{N}{HT}. \tag{71}$$

Das allgemeine Ergebnis, daß die Wirkungssphäre von der Größenordnung des Teilchendurchmessers ist, erscheint durchaus plausibel und rechtfertigt a posteriori die von uns angewendete Rechnungsmethode. Würden die Teilchen erst bei unmittelbarer Berührung aneinander haften bleiben, so müßte $R = 2a$ sein, somit würde sich die Wechselwirkung zweier Teilchen gemäß E und F erst bei großer Annäherung bemerklich machen. Daß $R < 2a$ sei, wie die Reihe D folgern läßt, ist allerdings theoretisch nicht zulässig. Doch würde, wie wir später noch näher ausführen werden, ein solches Resultat bei einer unvollständigen Entladung der elektrischen Doppelschicht infolge zu geringen Elektrolytzusatzes zum Vorschein kommen, und es ist vielleicht nicht ausgeschlossen, daß in jener Versuchsreihe eine die Koagulation in ähnlicher Weise verlangsamende zufällige Verunreinigung im Spiel war.

Jedenfalls scheint die Schlußfolgerung sicher zu sein, daß sich Zsigmondys Messungen mit der hier entwickelten Diffusionstheorie der Koagulation in angenäherte Übereinstimmung bringen lassen, wenn man die Existenz von

1) Die eingeklammerten Zahlen, von denen man annehmen darf, daß sie durch Versuchsfehler beeinflußt sind, wurden bei der Mittelbildung ausgeschlossen.

Anziehungssphären von der Größenordnung des Teilchendurchmessers annimmt, und das scheint mir in Anbetracht der vollständigen Unwissenheit, in der wir uns bisher betreffs des Mechanismus der Koagulation befanden, immerhin ein recht bemerkenswertes Resultat zu sein.

5. Vergleich mit chemischer Kinetik.

Es liegt die Frage nahe, ob der Mechanismus der Koagulation nicht mit jenem der chemischen Kinetik verwandt ist, und ob unsere Theorie nicht vielleicht einen Weg zu einem kinetischen Verständnis chemischer Reaktionsprozesse eröffnet. Darüber wird uns ein charakteristisches Zahlenbeispiel am besten orientieren: Nehmen wir den kleinsten theoretisch möglichen Wert des Wirkungsradius $R = 2a$, so ergibt die Formel (71) die von der Art der Teilchen unabhängige Beziehung

$$\frac{1}{\beta} = \frac{3}{4} \frac{N}{HT} \frac{\mu}{\nu_0},$$

und es zeigt sich, daß $\nu_0 = \frac{1}{3} \cdot 10^{-12} N$, also daß die Konzentration nur $\frac{1}{3}\,10^{-9}$ Norm. betragen kann, wenn die Koagulationszeit eine Sekunde sein soll. Konzentrationen, wie sie bei chemischen Reaktionsversuchen meist angewendet werden, würden also einen sozusagen momentanen Reaktionsverlauf bedingen; die Größenordnung der chemischen Reaktionszeit ist eine millionen- bis billionenmal größere.

Das ist leicht zu verstehen: bei chemischen Prozessen genügt es eben nicht, daß zwei Moleküle zusammentreffen, um die Reaktion zu bewirken, sondern sie müssen in bestimmter Weise zusammenstoßen. Von allen Zusammenstößen ist im allgemeinen nur ein verschwindend geringer Bruchteil wirklich wirksam — und darin scheint mir ein wesentlicher Unterschied gegenüber der „raschen" Koagulation zu liegen, welche im obigen behandelt wurde. Bei letzterer rührt die Hemmung nur von der Langsamkeit der Diffusion her; bei der chemischen Kinetik kommt dagegen in erster Linie die Hemmung in Betracht, welche die Reaktion beim Zusammenstoß der geeigneten Moleküle aus bisher unbekannten Gründen erfährt. Auch der enorme Temperatureinfluß bei der chemischen Kinetik weist auf einen wesentlichen Unterschied hin. Allerdings wird es gewiß auch Übergangsstadien geben, im Sinne der später noch zu besprechenden Erscheinungen der „langsamen" Koagulation, doch tritt jedenfalls bei der chemischen Kinetik ein hier nicht berücksichtigter Faktor wesentlich bestimmend hinzu.

Damit hängt wohl auch ein charakteristisches Unterscheidungsmerkmal zusammen, daß nämlich chemische Reaktionen von den Gesetzen der Wertigkeit beherrscht werden, während bei Koagulation eine unbegrenzte Agglomeration stattfindet. Letztere läßt sich, wie wir sahen, durch kugelige Anziehungsbereiche erklären, während schon Boltzmann sich seinerzeit bei seiner Theorie des Dissoziationsgleichgewichts genötigt sah, die Möglichkeit sphärischer Wirkungsgebiete zu verlassen und die Existenz gewisser „empfindlicher Bezirke" auf der Oberfläche der Atome anzunehmen, da sonst die Tatsache unerklärlich wäre, daß z. B. O_2, H_2, N_2-Moleküle als Doppelatome bestehen, ohne daß dreifache, vierfache Atome auftreten[1]).

6. Verallgemeinerung für langsame Koagulation, Ähnlichkeitsgesetze.

Schließlich möchte ich noch kurz bemerken, daß unsere Theorie geeignet erscheint, auch die Erscheinungen der „langsamen" Koagulation, welche bei sehr geringem Elektrolytzusatz eintreten, wenigstens in formaler Hinsicht zu umfassen. Es genügt zu diesem Zwecke die von vornherein plausible Annahme einzuführen, daß in diesem Falle — d. h. bei unvollständiger elektrischer Teilchenentladung — nur ein gewisser Bruchteil ε der Zusammenstöße verschiedener Teilchen zur Verkettung derselben führt. Wie groß dieser Bruchteil ist, darüber wissen wir von vornherein nichts weiter, als daß er in hohem Grade von der Doppelschicht-Ladung abhängt; es wird sich aber zeigen, daß wir ihn „a posteriori" aus den empirischen Resultaten bestimmen können.

Unter dieser Annahme würden offenbar genau dieselben Formeln (69, 70) auch in diesem allgemeinen Falle gültig bleiben, mit dem einzigen Unterschied, daß überall das Glied βt durch $\varepsilon\beta t$ zu ersetzen ist. Es folgt also ohne weiteres der wichtige Satz, daß die bei verschiedenen Konzentrationen des Kolloids und des Elektrolyten erhaltenen Koagulationskurven ähnlich sein müssen, in dem Sinne, daß sie durch eine entsprechende Änderung des Zeitmaßstabes zur Deckung gebracht werden können. Die zur Erreichung eines gewissen Koagulationsgrades erforderlichen Zeiten sind also umgekehrt proportional dem Produkte $(\varepsilon\nu_0)$.

Tatsächlich ist die Ähnlichkeit der Koagulationskurven durch die Untersuchungen von H. Paine an $Cu(OH)_2$-Solen und teilweise auch jene von H. Freundlich u. N. Ishizaka an $Al(OH)_3$-Solen empirisch konstatiert worden[2]).

1) Vgl. z. B. L. Boltzmann, Gastheorie II, S. 213. Sonst hat Boltzmanns Theorie, welche sich nur auf den Zustand statistischen Gleichgewichts bezieht, nichts gemeinsam mit den hier behandelten Erscheinungen der irrversibeln Koagulation.

2) H. Paine, Kolloidchem. Beih. 4, 24, 1912; Kol-

Insbesondere hat Paine nachgewiesen, daß die Koagulationszeit, in Übereinstimmung mit unseren Formeln, umgekehrt proportional der Anfangskonzentration des Kolloids ist und daß sie umgekehrt proportional der 5. oder 6. Potenz der Elektrolytkonzentration variierte, was wir einer entsprechenden Änderung des Wirksamkeitskoeffizienten ε zuzuschreiben haben.

Letzteres kann aber natürlich kein allgemeines Gesetz sein, da bei stärkeren Zusätzen, in dem oben besprochenen Bereich der „raschen" Koagulation, die Koagulationsgeschwindigkeit von der Elektrolytkonzentration unabhängig wird. Sehr instruktiv sind in dieser Beziehung einige Zahlen, welche mir R. Zsigmondy gütigst mitgeteilt hat, wonach zur Erreichung eines bestimmten, an dem Farbumschlag Rot- Rotviolett kenntlichen Koagulationsgrades einer Goldlösung bei verschiedenen Elektrolytkonzentrationen c (Millimol $NaCl$ pro Liter) die nachstehenden Zeiten T (Sekunden) erforderlich waren:

c	5	10	20	50	100	150	200	300	500
T	>150	12	7,2	7	7	6	6,5	7,5	7[1]

Ein dem Anfang dieser Messungsreihe angepaßtes Potenzgesetz müßte natürlich bei höheren Konzentrationen vollständig versagen.

Auch Freundlichs und Ishizakas Messungen bestätigten, wie gesagt, das Ähnlichkeitsprinzip, und zwar in bezug auf die Abhängigkeit vom Elektrolytzusatz, sonst sind sie aber zu einer quantitativen Kontrolle unserer Formeln nicht geeignet, da sie sich (wie auch Paines Messungen) nicht auf die Teilchenzahlen selbst, sondern auf andere Größen bezogen, wie Zähigkeit oder in anderen Untersuchungen gewisse Adsorptionserscheinungen, welche komplizierte und einstweilen unbekannte Funktionen der Zahl und Größe der Teilchen (bzw. deren Aggregate) sind.

Macht man betreffs der Abhängigkeit der Viskosität von der Teilchenzahl und -größe gewisse, ziemlich plausible Annahmen, so kann man die charakteristische, durch einen Wendepunkt gekennzeichnete Gestalt der Koagulationskurven Freundlichs ohne weiteres erklären, doch kommen da zu viel hypothetische Elemente ins Spiel, als daß man von einer zahlenmäßigen Kontrolle reden könnte und deshalb will ich auf diese Rechnungen hier nicht weiter eingehen.

loid-Zeitschr. 11, 145, 1912; N. Ishizaka, Zeitschr. f. phys. Chem. 83, 97, 1913; H. Freundlich u. N. Ishizaka, Koll.-Zeitsch. 12, 230, 1913; Zeitschr. f. phys. Chem. 85, 398, 1913. Eine Weiterführung dieser Untersuchungen in der kürzlich erschienenen Arbeit von J. Gann, Kolloidchem. Beih. 8, 63, 1916.

1) Die Abweichungen von 7 Sek. bei 50—500 Millimol liegen innerhalb der Beobachtungsfehler.

Auch scheint es mir nicht rationell, aus derartigen Messungen die Differentialgleichung der Koagulationskinetik ableiten zu wollen, wie es Freundlich versucht, solange man nicht weiß, wie die Teilchenzahlen mit dem beobachteten Effekt zusammenhängen. Für erstere, nicht aber für den gemessenen Gesamteffekt, ist eine einfache Gesetzmäßigkeit zu erwarten. Dagegen sind derartige Messungen wohl geeignet, auf Grund des Ähnlichkeitsprinzips hochinteressante Aufschlüsse über die Abhängigkeit des Wirksamkeitskoeffizienten[1]) ε von der Art und Konzentration des Elektrolyten zu geben.

7. Theorie der Versuche Paines.

Bei Paines Versuchen läßt sich die mathematische Analyse noch weiter treiben, und die Sache scheint mir so interessant, daß ich sie noch kurz darstellen möchte. Paine bestimmte nämlich die Menge des koagulierten Niederschlages, welcher sich aus seinen Lösungen nach gewisser Zeitdauer der Elektrolyteinwirkung absetzte, sobald die Lösung erhitzt oder aber eine Zeitlang umgerührt wurde. Die Wirkung der Erhitzung mag auf einem uns nicht bekannten Temperatureinfluß beruhen, aber die Wirkung des Umrührens läßt sich leicht begreifen.

Denken wir uns nämlich die Flüssigkeit in scherende, lamellare Bewegung versetzt, so müssen die Teilchen, auch falls sie gar keine Brownsche Bewegung ausführen würden, mitunter mit ihrer Wirkungssphäre ineinandergreifen und aneinander kleben bleiben. Die Größenordnung dieses Faktors erkennen wir schätzungsweise, wenn wir uns den Mittelpunkt eines Teilchens, samt seiner Wirkungssphäre R, als feststehend vorstellen und berechnen, wieviel fremde Teilchenmittelpunkte im Falle lamellarer Strömung längs der $z=0$ Ebene in der Zeiteinheit diese Kugel R durchstoßen würden.

Da die Geschwindigkeit im Abstande z gleich ist $z\frac{\partial u}{\partial z}$, wird der gesuchte Ausdruck für den Querschnitt der Kugel R:

$$2\nu\frac{\partial u}{\partial z}\int\int z\,dy\,dz=\frac{4\nu}{3}R^3\frac{\partial u}{\partial z}. \quad (72)$$

Der relative Einfluß des Strömungsfaktors ist gegeben durch das Verhältnis dieses Ausdrucks zu der infolge der normalen Brownschen Bewegungen sich anlagernden Menge $8\pi\nu DR$, welches beträgt:

$$\frac{1}{6\pi}\frac{\partial u}{\partial z}\frac{R^3}{D}=\frac{N}{HT}\mu a R^2\frac{\partial u}{\partial z}. \quad (73)$$

1) Allerdings könnte auch R von der Elektrolytkonzentration abhängen. Formell ist das aber mit einer Änderung des ε gleichwertig.

Die koagulierende Wirkung des Umrührens wächst also ganz außerordentlich mit der Teilchengröße; wird $R = 2a$ angenommen, so würde z. B. bei einem Teilchenradius $a = 10\,\mu\mu$ ein Geschwindigkeitsgefälle $\frac{\partial u}{\partial z} = 1$ nur eine Vermehrung der Koagulationsgeschwindigkeit um den Bruchteil 10^{-6} bewirken, während dieselbe bei einem Teilchenradius $a = 1\,\mu$ dadurch auf das Doppelte des Normalwertes gesteigert würde. Kurz gesagt: energisches Umrühren bewirkt rasche Koagulation der mikroskopischen Teilchen, läßt aber Submikronen und Amikronen unbeeinflußt.

Somit könnte man annehmen, daß in Paines Versuchen alle Teilchen abgeschieden wurden, welche aus mehr als k-Primärteilchen bestanden (wo k eine große Zahl ist), während der Rest, bestehend aus

$$L = \nu_1 + 2\nu_2 + 3\nu_3 \ldots (k-1)\nu_{k-1}$$

Primärteilchen, in Lösung blieb. Werden hierin unsere Formeln (70) eingesetzt, so ergibt sich für die nicht koagulierte Menge, bei Benutzung der Abkürzung $\varepsilon\beta t = \alpha$, der Ausdruck:

$$L = 1 + \frac{(k+\alpha)^{k-1}}{(1+\alpha)^k},$$

welcher für große k gleichwertig ist mit:

$$L = 1 + \left[1 + \frac{1}{x}\right] e^{-\frac{1}{x}} \tag{74}$$

wo x zur Abkürzung für die zur Zeit proportionale Größe

$$x = \frac{\alpha}{\nu} = \frac{\varepsilon\beta t}{\nu}$$

eingeführt ist.

Zeichnen wir uns diese Koagulationskurve auf, so überzeugen wir uns, daß sie tatsächlich ganz überraschend ähnlich mit den von Paine erhaltenen empirischen Kurven verläuft. Insbesondere muß eine gewisse Zeit, die „Inkubationszeit", verstreichen, bevor sich die Teilchen soweit vergrößern, daß überhaupt ein merklicher Niederschlag erhalten wird, dann tritt bei dem Werte $x = \frac{1}{3}$, $L = 0{,}801$ ein Wendepunkt auf, und von da an verläuft die Kurve konvex nach abwärts, um sich asymptotisch der Zeitachse anzuschmiegen. Der Unterschied besteht nur darin, daß der Übergang von der Inkubationszeit in die Koagulationskurve hier etwas allmählicher erfolgt als in Paines Kurven und die scharfe unnatürliche Ecke derselben vermeidet.

Wenn man diese wenigen bisher zu Gebote stehenden Kontrollversuche überblickt, gewinnt man wohl den Eindruck, daß die in Rede stehende Verallgemeinerung unserer, den Koagulationsmechanismus auf Brownsche Bewegungen zurückführenden Theorie dem Wesen der Sache entspricht, und man kann wohl hoffen, daß dieselbe sich als Wegweiser bei weitergehenden Untersuchungen auf diesem bisher der Mathematik ganz unzugänglichen Gebiete nützlich erweisen dürfte.

(Eingegangen 13. September 1916.)

BESPRECHUNGEN.

A. Ångström, A study of the radiation of the atmosphere based upon observations of the nocturnal radiation during expeditions to Algeria and to California. gr. 8⁰. VI u. 159 S., m. 42 Abbildungen im Text. Washington, Smithsonian Institution 1915, Smithsonian Miscellaneous Collections Bd. 65, No 3.

Im Zusammenhang mit den Forschungen der Smithsonian Institution hat Ångström zwei Reisen unternommen, im Sommer 1912 nach Bassour in Algier und im Sommer 1913 nach Kalifornien, um die Strahlung der Erdatmosphäre zu untersuchen. Als effektive Strahlung eines — an einer bestimmten Stelle der Atmosphäre befindlichen — schwarzen Körpers definiert er den Überschuß der von seiner Oberfläche ausgehenden Gesamtstrahlung über die von außen in ihn eindringende Strahlung. Sieht er also von der auf jeden Fall äußerst geringfügigen „siderischen" Strahlung ab, so gibt ihm die Differenz aus der Strahlung des schwarzen Körpers und der gemessenen Effektivstrahlung unmittelbar die Strahlung der Atmosphäre an dieser Stelle. Um die Fehler zu vermeiden, die durch Wärmeleitung und Konvektion entstehen können, bedient er sich einer Nullmethode, mißt bei konstanter Temperatur. Sein schwarzer Körper ist ein mit Platinruß geschwärzter Manganinstreifen, dem die durch Ausstrahlung entzogene Wärmemenge durch einen gemessenen elektrischen Strom stets wieder zugeführt wird. Die Messungen führen ihn zu dem Schluß, daß die Temperaturstrahlung der Atmosphäre wesentlich von deren Feuchtigkeitsgehalt beeinflußt wird und in exponentieller Form mit diesem zunimmt. Bei konstanter Feuchtigkeit folgt sie nahezu dem Gesetz von Stefan und Boltzmann für die Strahlung schwarzer Körper. Aus den als bekannt angenommenen Beziehungen zwischen Höhe über dem Meeresspiegel, Temperatur, Feuchtigkeit leitet der Verfasser einen Zusammenhang ab zwischen Strahlung und Höhe, wonach jene zwischen 3000 und 4000 m ein Maximum besitzen muß. Die Messungen, die in verschiedenen Höhen eines kalifornischen Berggeländes gleichzeitig angestellt wurden, bestätigen diese Aussage. In den höheren Luftschichten beträgt bei Trockenheit die Strahlung nur noch etwa 50 Proz. derjenigen des schwarzen Körpers. Sie wird hier wesentlich mitbestimmt durch den Gehalt an Kohlensäure und Ozon. Schließlich wird noch der Einfluß von nebligem und von mehr oder minder stark bewölktem Himmel untersucht und ferner durch einige bei Tage ausgeführte Messungen festgestellt, daß zerstreutes Himmelslicht die für die nächtliche Strahlung gültigen Gesetze nicht zu verändern scheint. Was endlich die von großen Wasserflächen ausgehende Strahlung anlangt, so scheint sie bei verschiedenen Temperaturen, also auch unter verschiedenen Breitengraden konstant zu sein.